NANOMATERIAUX

Prévention des risques

SEMINAIRE DE FORMATION DES MEMBRES DU CHSCT DU MESR

2 décembre 2013 – Paris




www.cnrs.fr

Damien MONCOQ
Chargé de Mission CNRS Nanomatériaux et prévention des risques
Ingénieur Régional de Prévention et de Sécurité
Responsable du Service Prévention et Sécurité

CNRS - Délégation Centre Limousin Poitou-Charentes
Damien.Moncoq@dr8.cnrs.fr
Tél : 02 38 25 52 46



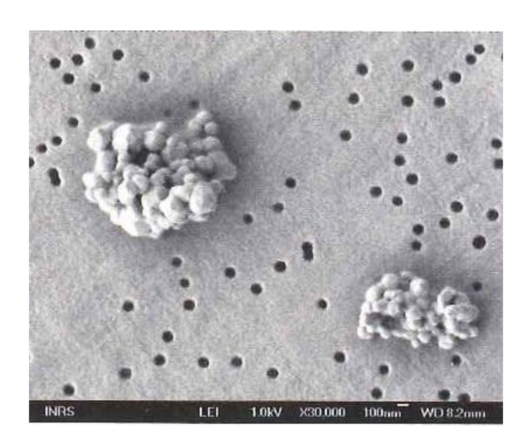
ED 6115

SOMMAIRE

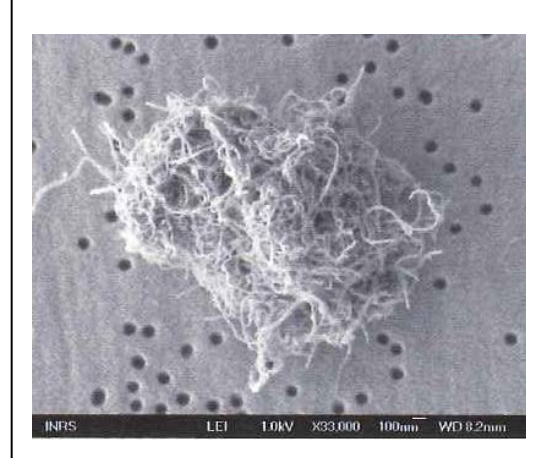


---

[n] : références bibliographiques



Dioxyde de titane



Nanotubes de carbone

SOMMAIRE



1. INTRODUCTION



www.cnrs.fr



Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm).

On distingue :

Des nanoparticules naturelles. Un grand nombre de nanoparticules d'origine naturelle sont présentes dans l'environnement.

Exemples : poussières émises par combustion ou par les volcans, produites par érosion.

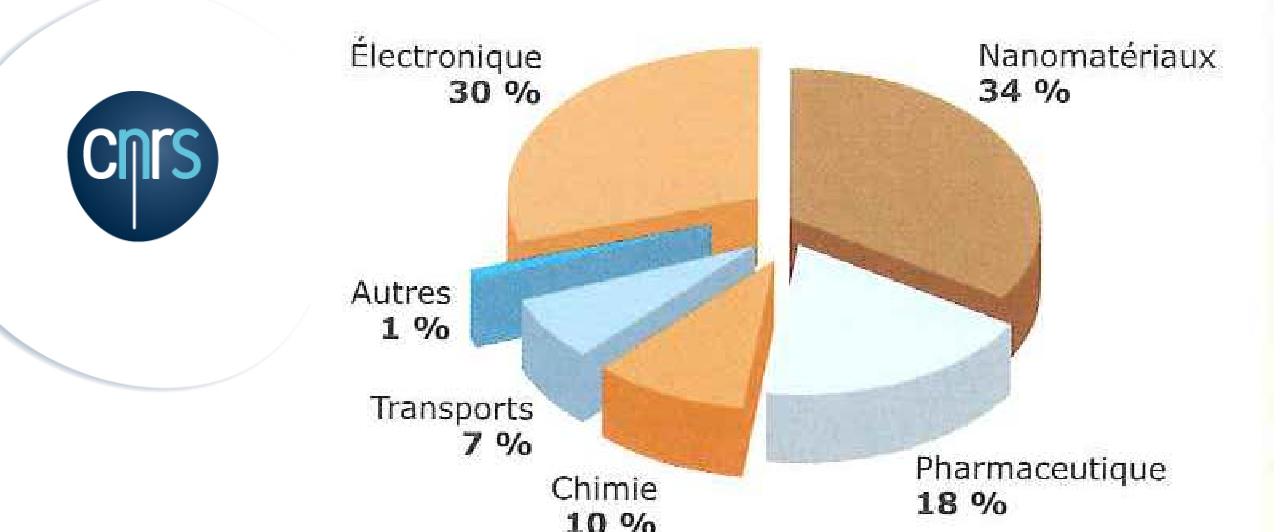
Des nanoparticules non manufactuées d'origine anthropique. Ce sont des nanoparticules « déchets » de l'activité humaine.

Exemples : nanoparticules de moteur diesel, combustions diverses, condensation.

Des nanoparticules manufacturées. Ce sont des nanoparticules produites par l'Homme dans un but industriel ou de recherche.

Exemples : noir de carbone (pneus, semelles de chaussure...), dioxyde de titane (peintures blanches, dentifrices, crêmes solaires, surfaces auto-nettoyantes...), nanoparticules de silice (pneus « vert »), d'or (catalyseur)...

Enjeux économiques et technologiques



L'essor de ce secteur pourrait ainsi représenter environ 10 % des emplois manufacturiers à l'horizon 2015 [1].

◀ Impact économique des nanotechnologies en 2010 (Développement et conseil, 2004)

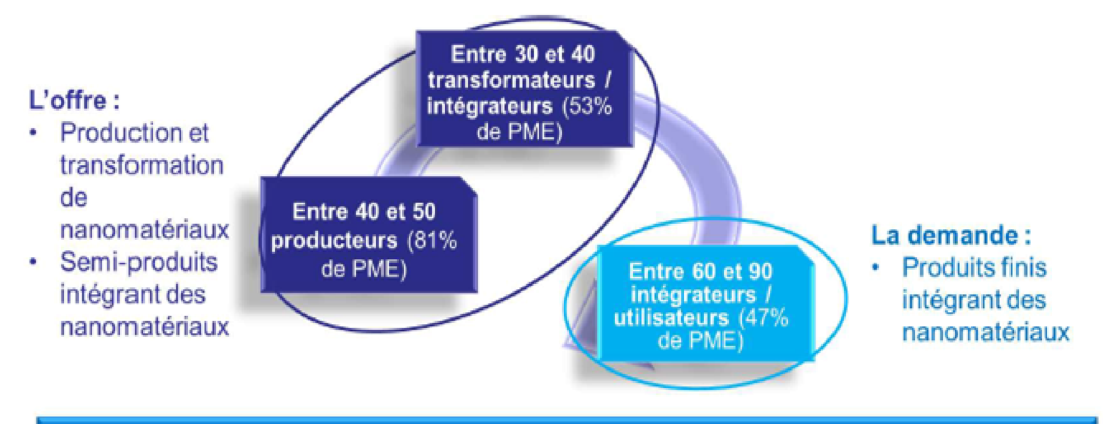


Figure 6 : Répartition par activité des entreprises impliquées dans les nanomatériaux en France

En France

Un chiffre d'affaire de 600 M€ en 2010 (3 producteurs = 90%).

Effectifs : 600 personnes (3 producteurs = 70%).

Secteurs d'activité en France

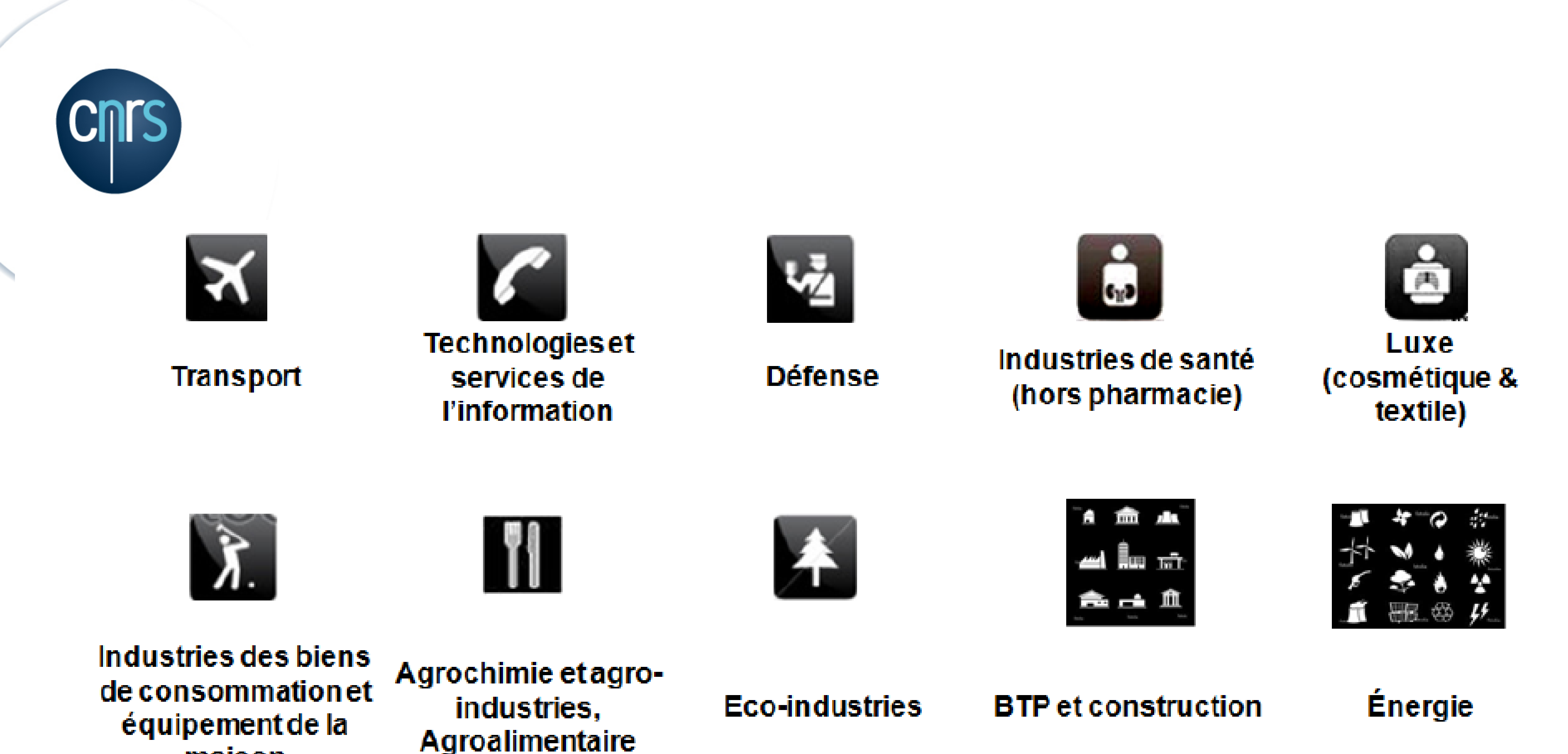
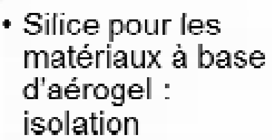


Figure 4 : Les secteurs d'activité concernés par l'utilisation de nanoparticules, nanotubes, nanopoudres ou encore de nanocomposites

Les nano-objets en France





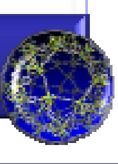
Nano particules de céramique

- Nanoargile pour les composites
- ZnO et TiO_2 pour absorber les UV
- CeO, silice et autre pour les filtres et catalyseurs
- Nanoparticules de silice et d'alumine pour le coating

Nano particules de métal

- Nanoparticules d'argent comme désinfectants
- Particules de Pt, Pd, Ni, Co et Rh comme catalyseurs
- Nanoparticules d'aluminium pour les capteurs
- Cuivre et argent pour la micro-électronique

Matériels nanoporeux



- Silice pour les matériaux à base d'aérogel : isolation
- Silicone et carbone pour la délivrance de médicament
- Carbone, hydroxyapatite pour les dispositifs médicaux

Nanotubes de carbone



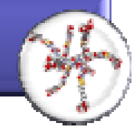
- Composites structurants et conducteurs
- Puces électroniques
- Capteurs
- Coating

Matéiaux nano structurés



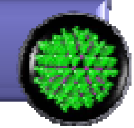
- Composant structurel ou revêtement pour l'aérospatial, l'automobile, les pipelines, les biens de consommation (sport), etc.

Dendrimères



- Délivrance de médicaments
- Diagnostic
- Encre
- Adhésif
- Cosmétique

Quantum dots



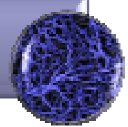
- Marquage
- Diagnostic *in vitro*
- Applications en optoélectronique
- Cellules photovoltaïques
- Encre

Fullerènes



- Composites pour les biens de consommation
- Additifs antioxydants pour les cosmétiques
- Cellules photovoltaïques

Nanofibres



- Couches conductrices
- Cellules photovoltaïques
- Capteurs



Figure 3 : Les principaux groupes de nano-objets *(liste non exhaustive)*



Mesures de prévention le plus intégrées possibles mais en laissant l'utilisateur au centre de la réflexion.

Objectifs :

⇒ Réduire l'exposition

De la synthèse aux déchets ;

Aménagements, exploitation, modifications

⇒ Réduire probabilité d'occurrence d'un incendie, ou une explosion



www.cnrs.fr

2. DEFINITIONS

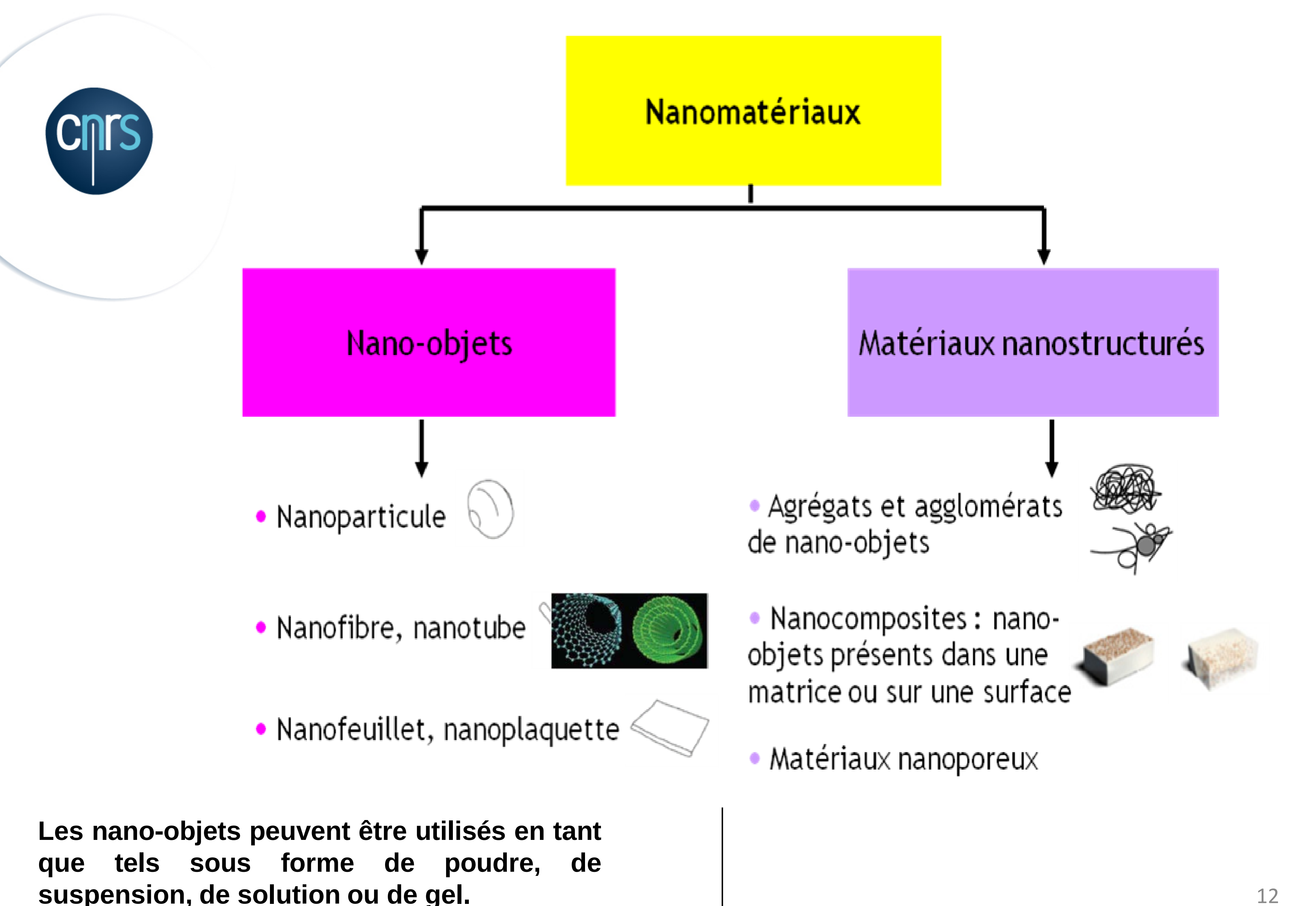
Normative (ISO)



Un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension est à l’échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 nm et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l’échelle nanométrique [2], [3], [4], [5].

On distingue les nanomatériaux générés de façon intentionnelle (manufacturés) des non intentionnelle.

Classification des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés



Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension, de solution ou de gel.



2. DEFINITIONS

Recommandation de la Commission Européenne portant sur la définition du terme « nanomatériau »



Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nanomètres.

> réglementations futures

> déclaration en 2013



3. DANGERS POUR LA SANTE ET LA SECURITE

3.1. Effets sur la santé

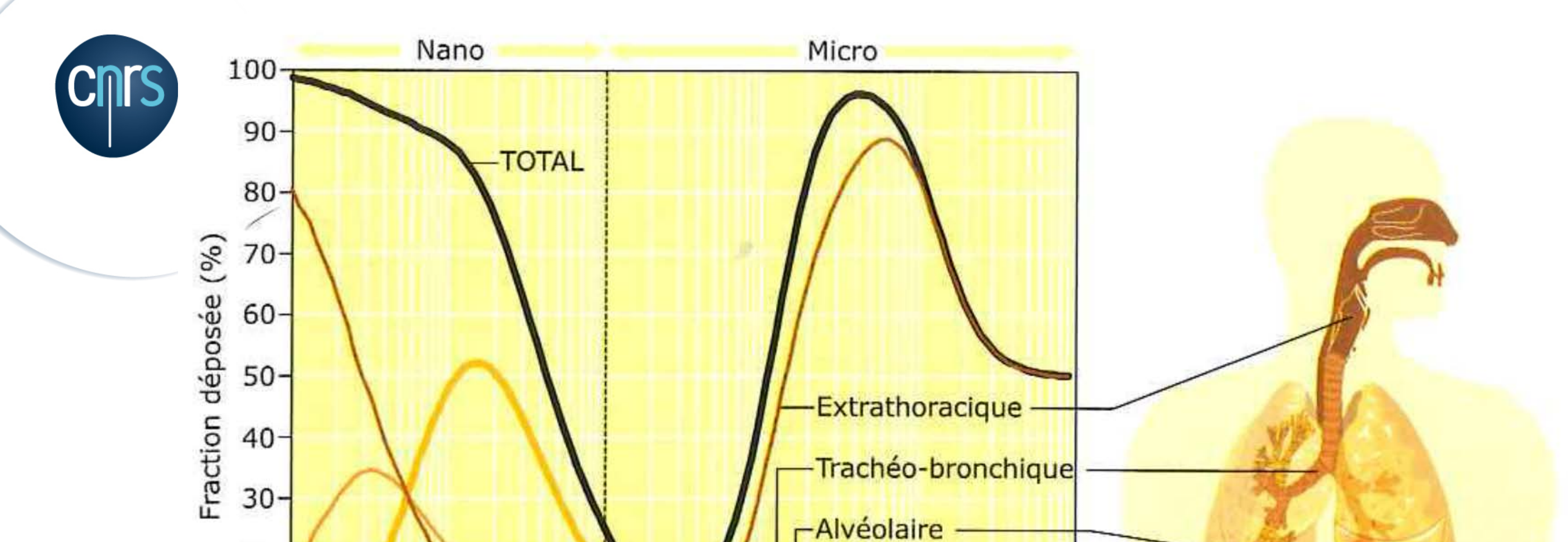
Les effets toxicologiques



Les principaux facteurs qui déterminent les effets toxicologiques des nanomatériaux sur l'organisme sont [7], [8], [9], [10] :

- Les facteurs liés à l'exposition
  - Voies d'exposition
  - Durée d'exposition
  - Fréquence de l'exposition
- Les facteurs liés à l'organisme exposé
- Les facteurs liés aux nanomatériaux

Le dépôt n'est généralement pas uniforme.



Dépôt total et régional chez l'homme
en fonction du diamètre des particules

Les facteurs liés à l'exposition



- **Les nano-objets peuvent, également, se retrouver dans le système gastro-intestinal**

- **La pénétration transcutanée des nano-objets est une hypothèse <u>encore à l'étude</u>.**

  Les propriétés de surface et l'élasticité des nano-objets ainsi que le sébum, la sueur, les pores, les irritations locales et les flexions répétées de la peau sont également des facteurs qui pourraient favoriser leur pénétration percutanée.

Les facteurs liés à l'organisme exposé



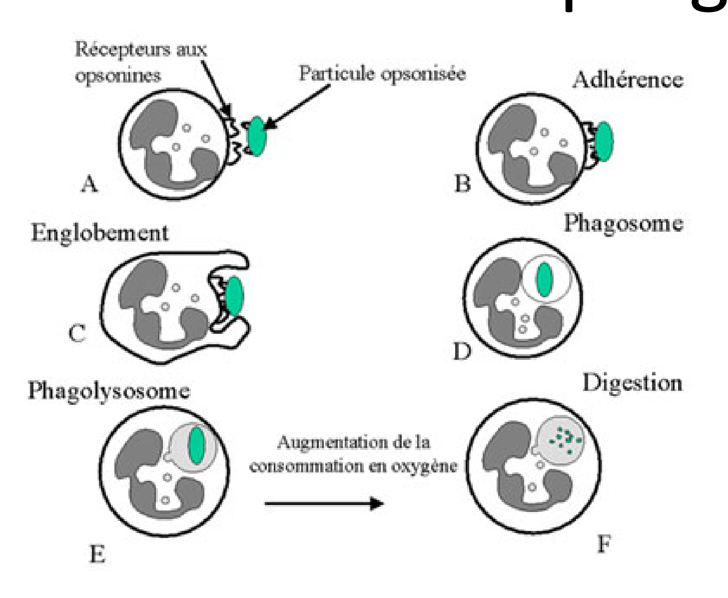
Les nanomatériaux solubles qui se déposent dans l'arbre respiratoire sont dissous par les fluides biologiques.

Les nanomatériaux insolubles ou peu solubles qui se déposent dans les voies aériennes supérieures et dans l'arbre trachéo-bronchique sont principalement éliminés par transport muco-ciliaire en direction du nez et de la bouche.

Les facteurs liés à l'organisme exposé



Ceux qui se déposent au niveau des alvéoles pulmonaires sont généralement éliminés par les macrophages via le mécanisme de la phagocytose. Or, plusieurs études indiquent que les nanomatériaux individuels ne sont pas phagocytés de façon efficace par les macrophages.



> une accumulation dans les alvéoles pulmonaires.

> inflammations, pathologies

Les facteurs liés à l'organisme exposé



Les nanomatériaux inhalés ou ingérés sont de surcroît capables de franchir les barrières biologiques :

nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale et placentaire

et de migrer vers différents sites de l'organisme (processus de translocation) via le sang et la lymphe.

Les facteurs liés aux nanomatériaux



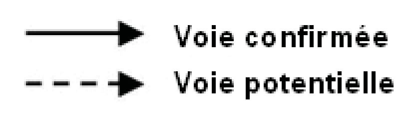
- distribution granulométrique,
- surface spécifique,
- réactivité de surface,
- nombre,
- morphologie,
- porosité,
- cristallinité,
- solubilité,
- charge électrique,
- degrés d’agrégation et d’agglomération,
- substances absorbées (métaux, hydrocarbures..)
- Méthode de fabrication, vieillissement, traitement de surface…

Un potentiel de toxicité spécifique

La toxicité



- **Les connaissances sur la toxicité des nanomatériaux demeurent lacunaires.**
- **La plupart des données toxicologiques proviennent d'études, généralement de portée limitée, réalisées sur cellules ou chez l'animal et donc difficilement extrapolables à l'homme.**
- **s'interroger sur les risques encourus y compris pour des composés réputés inertes**
- **A masse équivalente, les objets nanométriques présentent une toxicité plus grande et sont à l'origine d'effets inflammatoires plus importants que les objets micro et macroscopiques et de même nature chimique [7], [10].**



Milieux d'exposition

Voies d'entrée dans l'organisme

Translocation et distribution

Voies d'excrétion

Air, eau, vêtements
Administration de médicament
Air
Eau et aliments
Déposition
Injection
Inhalation
Ingestion
Peau
Tractus respiratoire
Nasale
Trachéo-bronchique
Alvéole
Tractus GI
neurones
neurones
neurones
SNC
SNP
Lymphe
Sang
(plaquettes, monocytes, cellules endothéliales)
foie
Lymphe
Moelle osseuse
Autres sites
(ex : muscle, placenta)
Reins
Rate
Cœur
Sudation/exfoliation
Urine
Lait maternel
Fèces

Bio cinétiques de particules de taille nanométrique (d'après Oberdorster G., 2005).

Effets secondaires



Nanomaterial releases free metal ions

OXIDATIVE STRESS:
Increased ROS
($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$)

Nanomaterial reacts with cell surface

Endocytosed nanomaterial

DNA DAMAGE:
- DNA strand breakages
- 8OHdG adduct formation
- Histone modification
- Altered DNA methylation
- DNA damage response genes (p53↑)

Epigenetic events
Cancer
Apoptosis

INFLAMMATION:
NFkB & AP-1 dependent genes

Cytokines (IL-1, IL-6, TNF-α)

Mécanismes indirects qui peuvent conduire à la génotoxicité (d'après Singh N., 2009).



TiO_2 (anatase, rutile) et Fe_2O_3 nanométriques sont plus cytotoxiques que les homologues micrométriques

SiO_2 peut avoir un effet sur le système immunitaire (maturation des cellules dendritiques*)

MnO, TiO_2, CeO_2, => augmentation potentiel inflammatoire

Nanotubes de carbone simple feuillet (brut) => granulomes, marqueurs inflammatoires, stress oxydant, apoptose, phagocytose + rapide que purifiés chez le rat

$Al(OH)_3$ transporté par les phagocytes > ganglions lymphatiques > sang / accumulation dans le cerveau progressif chez la souris

ZnO => augmentation des micronoyaux (génotoxiques et cytotoxiques) / effets clastogènes (coupures ADN) et aneugènes (anomalies nb Chromosomes)

…..

* : cellules présentatrices d’antigène aux lymphocytes T



- Résultats parcellaires
- Difficiles de transposer à l'Homme
- Absence de modèle d'étude normalisés

Il convient de prendre ces résultats avec une grande prudence

Cependant, au regard des études sur l'animal, il faut réduire les expositions professionnelles au niveau le plus bas possible.



3. DANGERS POUR LA SANTE ET LA SECURITE

3.2. Explosion et incendie





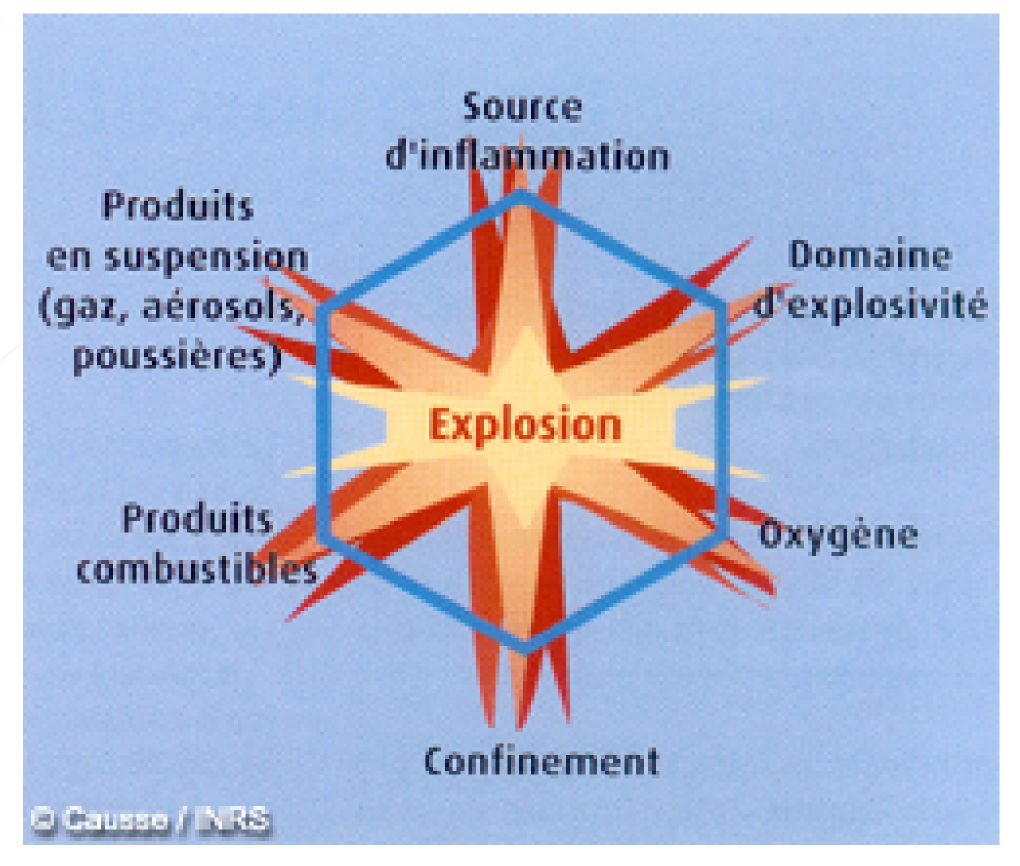
- Peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature.
- Il est néanmoins envisageable d'anticiper leur comportement par extrapolation à partir des connaissances acquises sur les poudres fines et ultra-fines.

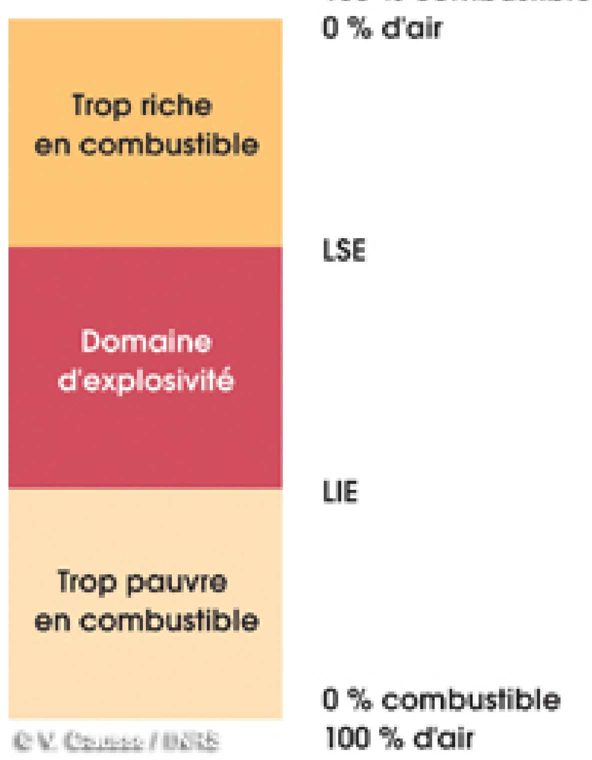
> incertitudes (propriétés chimiques et physiques différentes)

> la violence et la sévérité d'une explosion de même que la facilité de déclenchement ont tendance à augmenter à mesure que la taille des particules diminue. l'énergie d'activation nécessaire est moins élevée. Nanomatériaux sont plus réactifs, voire plus explosifs.

Conditions simultanées pour qu’une explosion survienne :







Les caractéristiques des particules (composition chimique, granulométrie, etc.) et les conditions environnementales (température, humidité, etc.) influencent le domaine d’explosivité.



Les <u>conditions favorables à la survenue d'une explosion</u> :

- **ventilation déficiente,**
- **méthodes de travail inadaptées (par exemple nettoyage trop peu fréquent ou nettoyage à la soufflette),**
- **fuite sur un équipement, déversement accidentel,**
- **accumulation dans des conduits,**
- **etc.**



Certains métaux, facilement oxydables, comme l'aluminium, le magnésium, le lithium ou le zirconium ainsi que quelques produits inorganiques tels que les nanotubes de carbone sont particulièrement à risque.

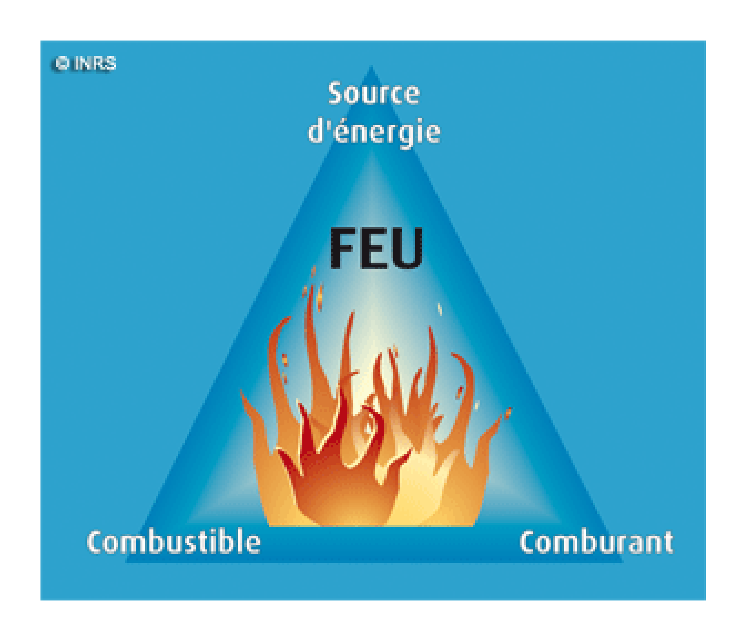
Peu d'informations sont également disponibles sur les risques d'incendie des nano-objets, mais il est toujours possible de se référer aux connaissances déjà publiées sur les poussières de plus grandes dimensions.



Généralement, trois facteurs doivent être réunis pour qu'un incendie se produise :

- la présence de particules combustibles,
- un comburant (en général l'oxygène de l'air)
- une source d'énergie.

NB : travaux par point(s) chaud(s)…





www.cnrs.fr

4. CARACTERISATION DE L'EXPOSITION



Dans une optique d'évaluation de l'exposition professionnelle par inhalation, il est essentiel de privilégier une caractérisation des nanomatériaux dispersés dans l'air, c'est-à-dire sur la phase aérosol (nano-aérosol) [7], [8], [11], [12].

Il n'existe pas actuellement de définition normative définissant la fraction de taille de l'aérosol devant être mesurée.



=> considérer toute la gamme submicronique (particules dont le diamètre équivalent est inférieur à environ 1 000 nm).

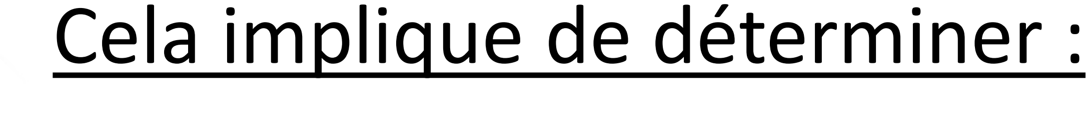


Criètes d'évaluation de l'exposition :

Pour les substances insolubles ou peu solubles, les indicateurs de masse et de composition chimique semblent être inappropriés (effets spécifiques).

deux autres indicateurs d'exposition semblent devoir être mesurés : la surface (µm2/m3) et le nombre (particules/cm3).

Pas de méthode de mesure unique et simple ni de consensus.



Cela implique de déterminer :



- la concentration en surface,
- la concentration en nombre,
- la concentration en masse,
- leur distribution granulométrique,
- la morphologie des particules,
- la composition chimique,
- la structure cristalline,
- etc.



La stratégie de mesurage doit permettre de repérer et de caractériser la (ou les) source(s) d'émission(s) probable(s) des nanomatériaux en faisant sorte de les discerner du bruit de fond, c'est à dire des particules de taille nanométrique présentes dans l'atmosphère de travail mais non liées à l'activité étudiée.

> tendance à se déposer et à s'accumuler

> pas de méthode de prélèvement surfacique validée.



Pour procéder à une évaluation quantitative :

- connaissance avérée des dangers
- niveaux d'exposition

Il n'est généralement, pas possible dans les laboratoires dans lesquels sont manipulés des nanomatériaux, d'appliquer des méthodes d'évaluation des risques quantitatives.

=> L'utilisation de méthodes d'évaluation (et de gestion) des risques qualitatives apparaissent alors comme une alternative possible [13], [14].

« Control banding »



www.cnrs.fr

4. CARACTERISATION DE L'EXPOSITION

Identification et caractérisation du danger



Démarche :

1. détecter, d'identifier et d'inventorier l'ensemble des nanomatériaux qui sont fabriqués ou utilisés
2. Ce recensement doit être exhaustif et mis à jour régulièrement.
3. revue de la littérature scientifique
4. toxicité du matériau parent
5. études réalisées sur cellules, chez l'animal, voire chez l'homme (matériau parent)



www.cnrs.fr

4. CARACTERISATION DE L'EXPOSITION

Evaluation de l'exposition

Analyser chaque poste de travail



- les procédés de synthèse ou d'utilisation (méthodes en phase liquide ou vapeur, broyage, etc.) et les modes opératoires mis en œuvre,
- l'état dans lequel se trouvent le ou les nano-objets manipulés : sous forme de poudre, de suspension liquide, de gel, incorporés dans une matrice, etc.,
- la propension des nanomatériaux à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail c'est-à-dire à former des aérosols ou des gouttelettes,



- les quantités fabriquées ou utilisées,
- la durée et la fréquence des opérations,
- les voies d'exposition des opérateurs : inhalation, ingestion et/ou contact cutané,
- les mesures de prévention (visant à réduire l'exposition) éventuellement mises en place.



Il convient de s’intéresser à :

- Transfert, échantillonnage, pesée, mise en suspension et incorporation dans une matrice minérale ou organique de nanopoudres,
- Transvasement, agitation, mélange et séchage d’une suspension liquide contenant des nano-objets,
- Chargement ou vidange d’un réacteur,
- Usinage de nanocomposites : découpe, polissage…,
- Conditionnement, emballage, stockage et transport des produits,



- Nettoyage des équipements et des locaux : nettoyage d’un réacteur, d’une boîte à gants, d’une paillasse, etc.,
- Entretien et maintenance des équipements et des locaux : démontage d’un réacteur, changement de filtres usagés, etc.,
- Collecte, conditionnement, entreposage et transport des déchets,
- Fonctionnement dégradés ou incidents : fuite d’un réacteur ou d’un système clos…



5. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

5.1. La prévention du risque chimique



Aucune réglementation spécifique ne régit actuellement la manipulation de nanomatériaux.

Il n'existe pas pour autant de vide réglementaire.

Les principes généraux relatifs à la protection de la santé des salariés demeurent applicables, ainsi que les textes consacrés à la mise sur le marché des substances chimiques, des médicaments…

NANOMATERIAUX = AGENTS CHIMIQUES DANGEREUX



Les règles de prévention du risque chimique s'appuient sur les principes généraux de prévention définis à l'article L.4121-2 du Code du travail et se déclinent en 2 volets :

- les règles générales de prévention du risque chimique énoncées aux articles R.4412-1 à R.4412-58 du Code du travail,
- les règles particulières de prévention du risque chimique pour les activités impliquant des agents chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) de catégorie 1 et 2 définies aux articles R.4412-59 à R.4412-93 du Code du travail.



5. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

5.2. Les valeurs limites d'exposition professionnelle



A l'heure actuelle, il n'a pas été défini dans les réglementations française et européenne de <u>valeurs limites</u> d'expositions professionnelles pour les nanomatériaux.

Il existe des valeurs limites pour certaines catégories de poussières : poussières réputées sans effet spécifique, dioxyde de titane, graphite sous forme non fibreuse, certains oxydes et sels métalliques, etc.

<u>Pas applicables</u> aux formes nanométrique.



En 2005, le NIOSH[1] propose deux valeurs limites d'exposition pour le dioxyde de titane :

1,5 mg/m3 pour le dioxyde de titane fin

0,1 mg/m3 pour le dioxyde de titane ultra-fin (particules de diamètre inférieur à 100 nm) [15].

En 2010, il établit une valeur limite d'exposition pour les nanotubes de carbone de 7 µg/m3 [16].

[1] National Institute for Occupational Safety and Health



Le BSI[2] [16] ou l'IFA[3] [17] définissent des valeurs seuils en distinguant certaines catégories de nano-objets : fibres, CMR, nano-objets insolubles et solubles, etc.

Ces instituts indiquent que les valeurs proposées visent à réduire l'exposition des salariés conformément à l'état de l'art. Ils précisent également qu'elles ne sont pas justifiées sur le plan toxicologique, et que leur respect ne saurait constituer une garantie de ne pas développer une pathologie.

[2] British Standards Institution

[3] Institut für Arbeitsschhutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung



Classification CIRC[1] du noir de carbone et du dioxyde de titane

Il n'existe pas aujourd'hui d'étude épidémiologique publiée sur les populations de travailleurs exposés.

Dans les industries les plus anciennes, comme celles du dioxyde de titane ou du noir de carbone, plusieurs études de morbidité et de mortalité ont été effectuées.

En février 2006, le CIRC a publié les résultats des réévaluations du potentiel cancérogène du noir de carbone et du dioxyde de titane sous formes nanométrique et micrométrique. Il a confirmé pour le noir de carbone le classement établi en 1996 – à savoir cancérogène possible chez l'homme (catégorie 2B) – et a modifié pour le dioxyde de titane celui établi en 1989, qui passe ainsi de la catégorie 3 (classification impossible quant au pouvoir cancérogène pour les humains) à la catégorie 2B. Ces deux substances ne sont pas classées par l'Union Européenne.

[1] Centre international de recherche sur le cancer



=> Les connaissances sur la toxicité des nano-objets sont, pour l'heure, insuffisantes pour établir des valeurs limites d'exposition professionnelle.

Il convient donc de rechercher, quelle que soit l'opération effectuée, le niveau d'exposition le plus bas possible.



www.cnrs.fr

5. CONTEXTE REGLEMENTAIRE

Déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire

En application de l'article L 523-4 du code de l'environnement







Les personnes qui fabriquent, importent ou distribuent des **substances à l'état nanoparticulaire**, en l'état ou contenues dans des mélanges sans y être liées, ou des **matériaux destinés à rejeter de telles substances** dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation déclarent périodiquement à l'autorité administrative, **dans un objectif de traçabilité et d'information du public**, l'identité, les quantités et les usages de ces substances, ainsi que l'identité des utilisateurs professionnels à qui elles les ont cédées à titre onéreux ou gratuit.

Les informations relatives à l'identité et aux usages des substances ainsi déclarées sont mises à disposition du public.

Code de l'environnement - L 523-1

Les objectifs de la loi



1. Avoir la **connaissance des nanomatériaux** produits, importés, mis sur le marché (identité, quantités, usages)

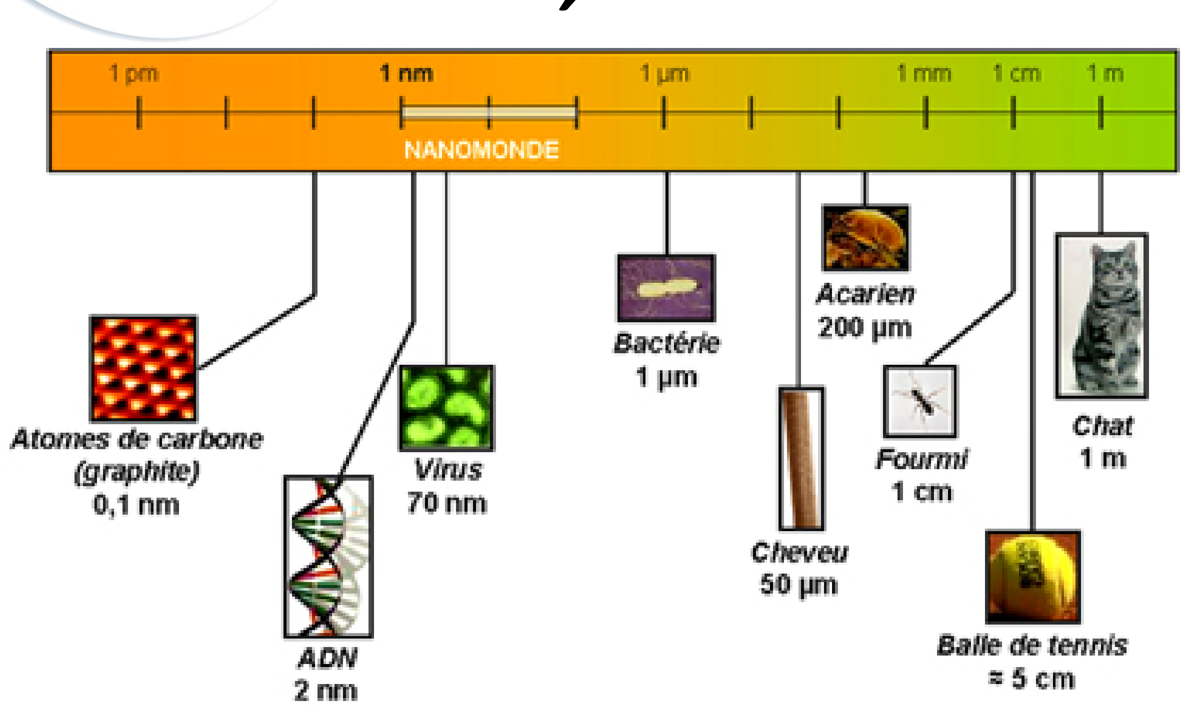


2. **Traçabilité** (fabricant, distributeur, importateur et utilisateur professionnel)

3. Rassembler les connaissances sur les nanomatériaux en vue de **l'évaluation des risques** et de **l'information du public**

« Substance au sens du règlement (CE) n°1907/2006* fabriquée intentionnellement et se caractérisant par une ou plusieurs dimensions externes, ou une structure interne, sur une échelle de 1 à 100 nm… »

Code de l'environnement - R 523-12



« Nanomonde » selon Richard Feynman - 1959

1 nanomètre (nm) = 10^{-9} m = 0, 000 000 001 m

* ***REACH*** = règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre règlementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques.

Article 3 du règlement (CE) n°1907/2006



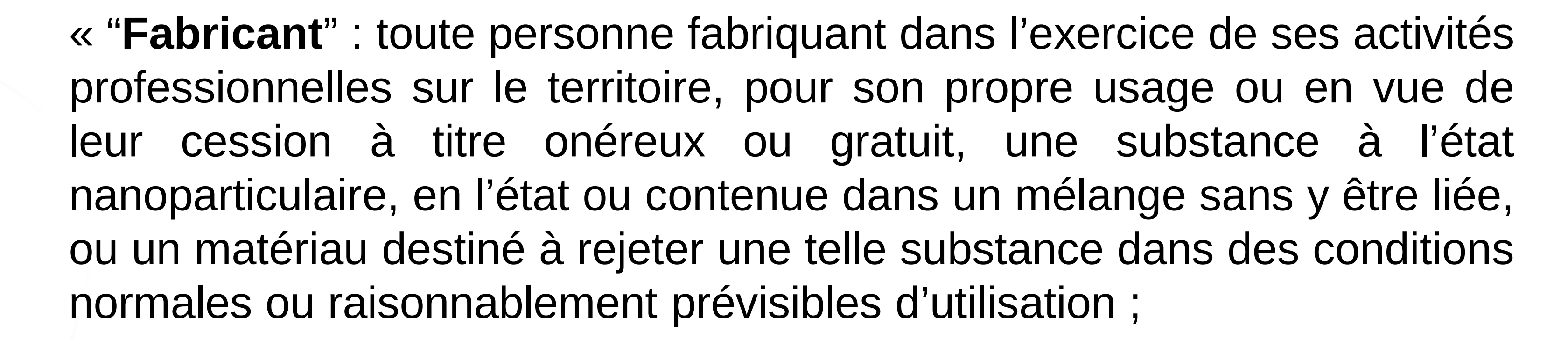
«substance» : un **élément chimique** et ses composés à l'état naturel ou obtenus par un processus de fabrication, y compris tout additif nécessaire pour en préserver la stabilité et toute impureté résultant du processus mis en œuvre mais à l'exclusion de tout solvant qui peut être séparé sans affecter la stabilité de la substance ou modifier sa composition;

Matériau destiné à rejeter une substance à l'état nanoparticulaire ***dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d'utilisation » ?***



le terme « matériau » est à interpréter par **« article »** au sens de REACH. La définition fait référence à un matériau (*article*) dont le rejet de la substance à l'état nanoparticulaire **sert à remplir une fonction** (accessoire à la fonction principale de l'article) : **il doit apporter un "plus"** à au matériau (*article*) en question, et doit se produire **dans des conditions prévues** pour l'utilisation de cet article décrites par exemple dans un manuel d'utilisation, ou dans des conditions qui ne seraient pas tout à fait normales mais **raisonnablement anticipables** (conditions dont la survenue est probable en raison de l'apparence ou de la fonction du matériau (*article*)).





« “**Fabricant**” : toute personne fabriquant dans l’exercice de ses activités professionnelles sur le territoire, pour son propre usage ou en vue de leur cession à titre onéreux ou gratuit, une substance à l’état nanoparticulaire, en l’état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou un matériau destiné à rejeter une telle substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d’utilisation ;

« “**Importateur**” : toute personne qui introduit dans l’exercice de ses activités professionnelles sur le territoire une substance à l’état nanoparticulaire, en l’état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou un matériau destiné à rejeter une telle substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d’utilisation, en provenance d’un autre Etat membre de l’Union européenne ou d’un Etat tiers ;



« “**Distributeur**” : toute personne établie sur le territoire, y compris un détaillant, qui exécute des opérations de stockage et de cession à titre onéreux ou gratuit à des utilisateurs professionnels d’une substance à l’état nanoparticulaire, en l’état ou contenue dans un mélange sans y être liée, ou d’un matériau destiné à rejeter une telle substance dans des conditions normales ou raisonnablement prévisibles d’utilisation ;

REACH

QQOQC*



- Déclaration annuelle avant le 1er mai des activités de l'année civile précédente.
- Déclaration simplifiée (catégorie de nanomatériau) via une application informatique dédiée.



- Substances à l'état nanoparticulaire & matériaux en contenant :
  - fabrication, importation ou distribution au moins 100 g / an
  - proportion minimale des particules : 50 % en nombre



- Déclaration au Ministre chargé de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie via l'ANSES.

* : hexamètre de Quintilien = Qui Quoi Où Quand Comment…



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.1. Les principes généraux de la démarche de prévention



⇒ ***Les stratégies de prévention et les bonnes pratiques de travail qu'il convient de mettre en place dans les laboratoires doivent donc être élaborées au cas par cas [7], [8], [19].***

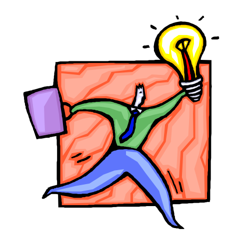
⇒ ***Elles visent à réduire l'exposition des salariés au niveau le plus bas possible.***

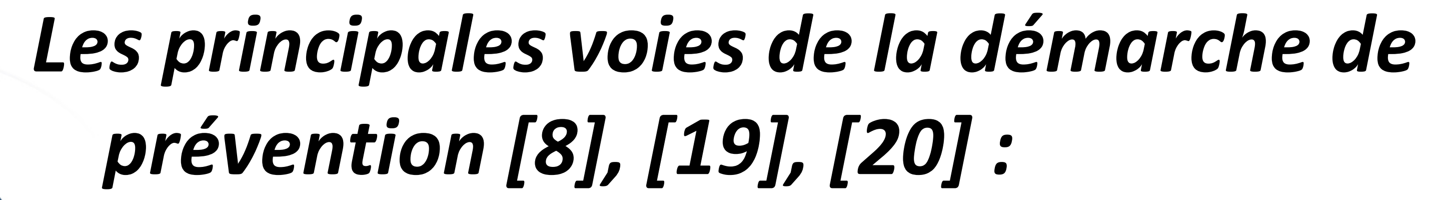
- ***niveaux d'exposition,***
- ***durée d'exposition,***
- ***nombre de salariés exposés,***
- ***etc.***

Le schéma général de la démarche de prévention édictée par le Code du travail comporte six étapes :



- ***identifier** les dangers présentés par les nanomatériaux,*
- ***éviter** les risques, si possible en les **supprimant**,*
- ***évaluer les risques** pour la santé et la sécurité au travail, qui ne peuvent être évités, en fonction des procédés appliqués et des modes de travail (apprécier la nature et l'importance des risques),*
- ***mettre en place des mesures visant à prévenir ou à limiter les risques** (utiliser des équipements de protection individuelle uniquement en complément des protections collectives ou à défaut de protections collectives efficaces),*
- ***vérifier l'efficacité** des mesures prises,*
- ***assurer la formation et l'information** des salariés.*





Les principales voies de la démarche de prévention [8], [19], [20] :

- ***modifier le procédé ou l'activité de façon à ne plus produire ou utiliser le ou les nanomatériaux,***
- ***remplacer le ou les nanomatériaux par des substances non toxiques ou dont la toxicité est moindre,***
- ***manipuler les nanomatériaux sous une forme plus sûre : de préférence en suspension dans un milieu liquide, à l'état de gel ou intégrés dans une matrice,***





- ***optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible afin de limiter l'exposition : privilégier des systèmes clos et des techniques automatisées,***
- ***capter les polluants à la source : mettre en place une ventilation locale + ventilation générale***
- ***filtrer l'air avant rejet à l'extérieur du local de travail (HEPA > H13),***







- ***employer un <u>équipement de protection individuelle</u> si les mesures de protection collective s'avèrent insuffisantes,***
- ***collecter et traiter les <u>déchets</u>,***
- ***<u>former et informer</u> les salariés exposés sur les risques et leur prévention : donner aux salariés les informations nécessaires à l'exécution de leurs tâches dans des conditions de sécurité optimales,***



- ***assurer une traçabilité des expositions des opérateurs c'est-à-dire noter et conserver toutes les informations pertinentes relatives à leur exposition: types de nanomatériaux manipulés, quantités mises en œuvre, opérations et tâches effectuées, moyens de prévention mis en place, etc..***

  => fiche d'exposition

- ***analyser et exploiter les incidents et accidents survenus.***





- ***optimiser les procédés afin d'utiliser des <u>quantités</u> de nanomatériaux plus faibles ;***

- ***<u>remplacer les installations vétustes</u> afin de réduire les dysfonctionnements, les fuites ou les sources d'ignition.***



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.2. L'aménagement des laboratoires

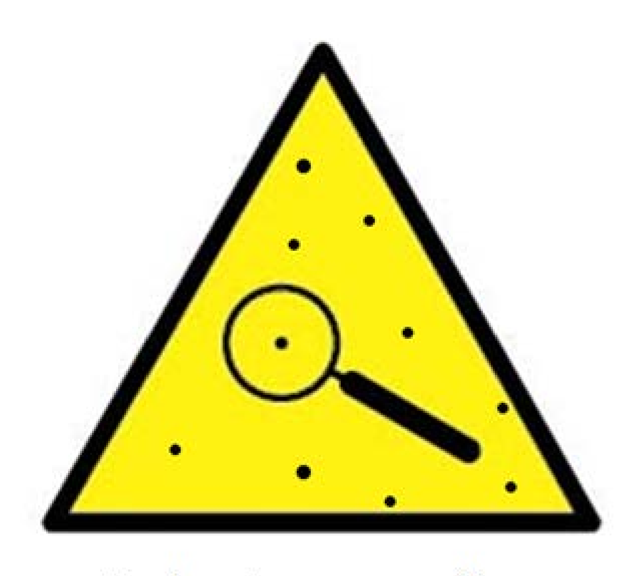
Locaux de travail :
Guides INRS ED 950 [21] et ND 2173 [22].



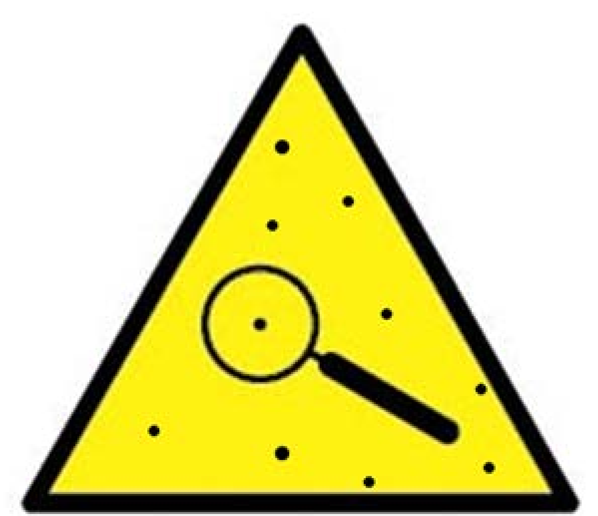
Exemple de pictogramme « Risque d’exposition aux nanomatériaux »



IDENTIFICATION ET SIGNALISATION DES LABORATOIRES



Contient des nanomatériaux



Risques d’exposition aux nanomatériaux





- *Les laboratoires doivent être séparés des zones « tertiaires »*

  NB : dépression de 20 Pa / locaux adjacents ; ratio des surfaces ; sas ou zone spécifiquement dédiée

- *Prévoir un accès direct ET* restreint aux seuls opérateurs (limiter les expositions, formation) et fermés en dehors des heures de travail.
- *Equipements et instruments dédiés sinon procédure de nettoyage*
- *revêtements de sol et muraux et paillasses doivent être lisses, imperméables, non poreux, facilement nettoyables*

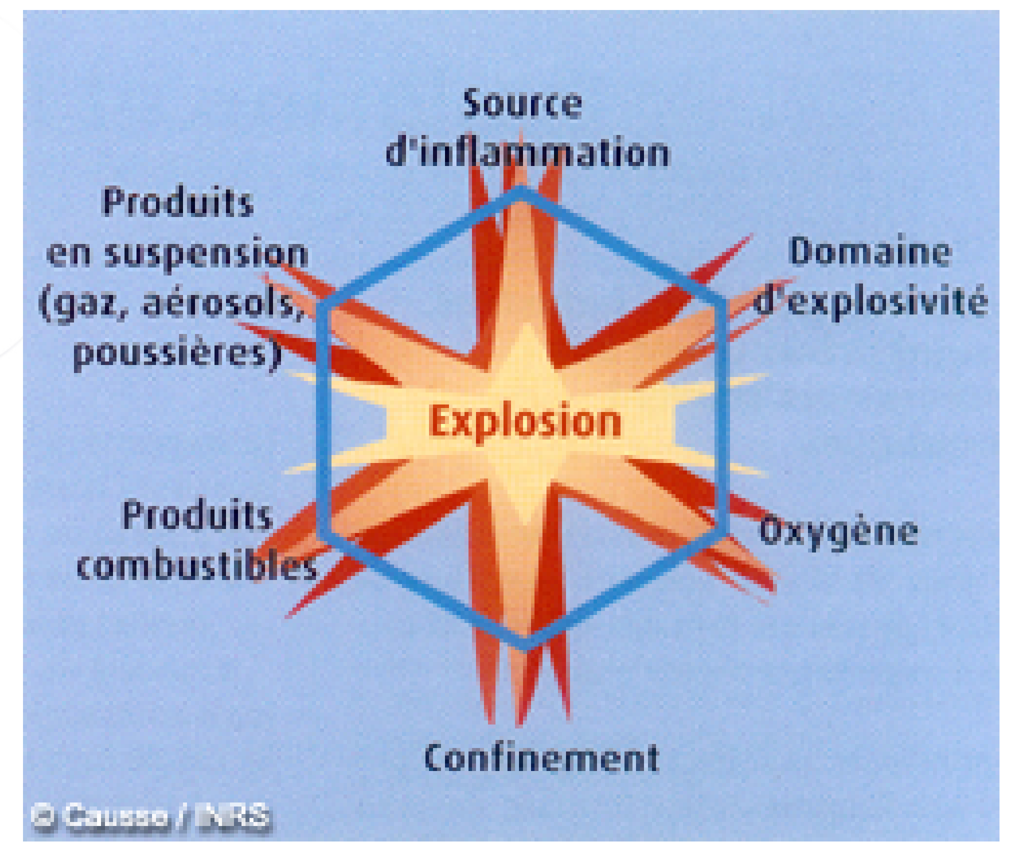


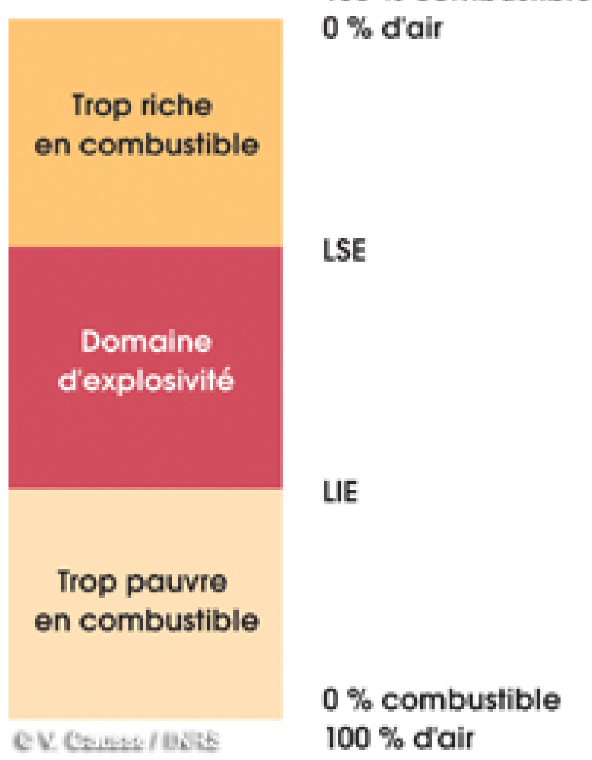
6. MESURES DE PREVENTION

La prévention des explosions et incendies

Conditions simultanées pour qu'une explosion survienne :







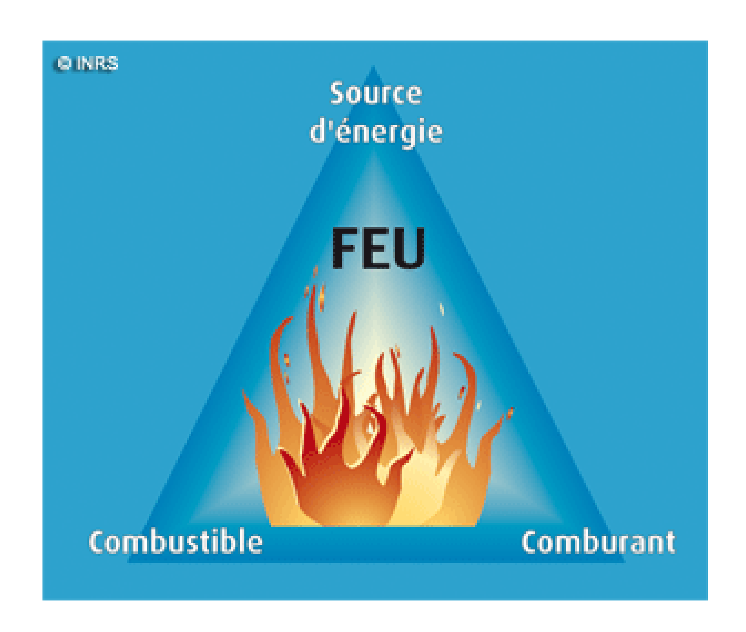
Les caractéristiques des particules (composition chimique, granulométrie, etc.) et les conditions environnementales (température, humidité, etc.) influencent le domaine d'explosivité.



Généralement, <u>trois facteurs</u> doivent être réunis pour qu'un incendie se produise :

- la présence de particules combustibles,
- un comburant (en général l'oxygène de l'air)
- une source d'énergie.

NB : travaux par point(s) chaud(s)…





- ***La mise en œuvre sous atmosphère contrôlée***
- ***Limiter les nanoaérosols***
- ***Nettoyage régulier***
- ***Isoler des sources d'ignition** (charges électrostatiques…)*



6. MESURES DE PREVENTION

6.3. La ventilation des laboratoires

6.3.1. Principes généraux

Locaux à pollution spécifique





La ventilation locale doit répondre à neuf principes simples [23] :

- ***envelopper au maximum la zone de production des nanomatériaux,***
- ***capter au plus près de la zone d'émission,***
- ***placer le dispositif de manière que l'opérateur ne soit pas entre celui-ci et la source de pollution,***
- ***utiliser les mouvements naturels des polluants,***
- ***induire une vitesse d'air suffisante (0,4 m/s – 0,6 m/s),***
- ***éviter les courants d'air et les sensations d'inconfort thermiques,***
- ***rejeter l'air pollué en dehors des zones d'entrée d'air neuf après filtration (HEPA > H13).***

La ventilation générale

- ***assure une élimination des polluants résiduels, non directement captés à la source, (10 à 20 renouvellements par heure)***



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.3.2. Les enceintes ventilées

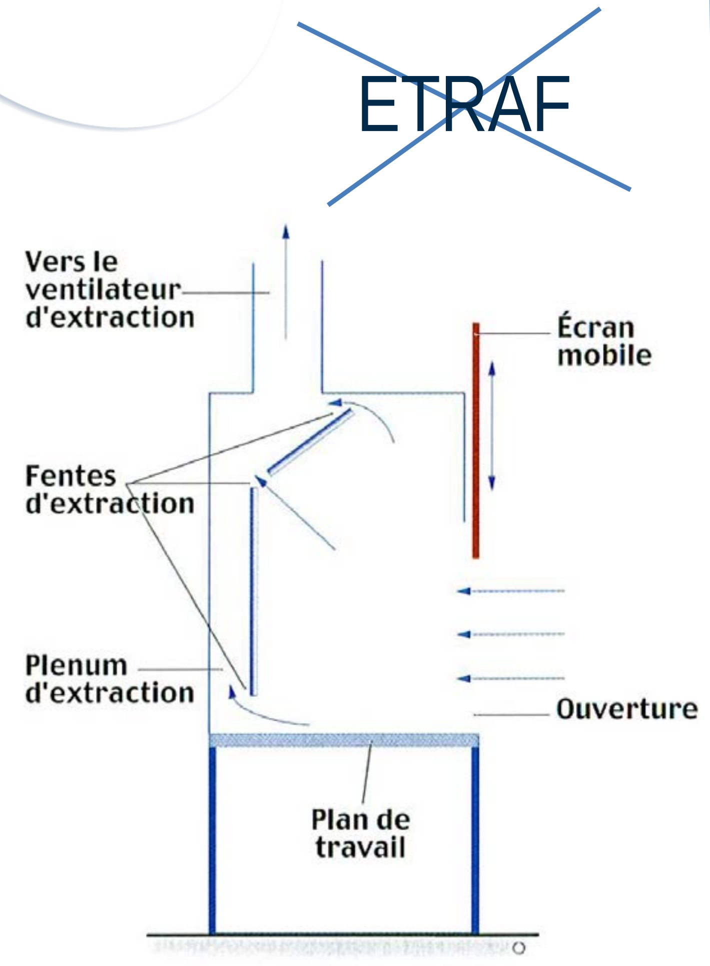
SORBONNE



Norme EN 14175

Filtration > H13

~~ETRAF~~



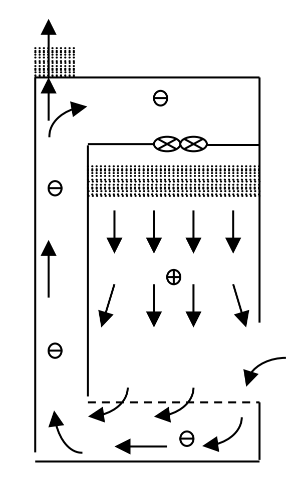
Biblio : [24], [25], [26]

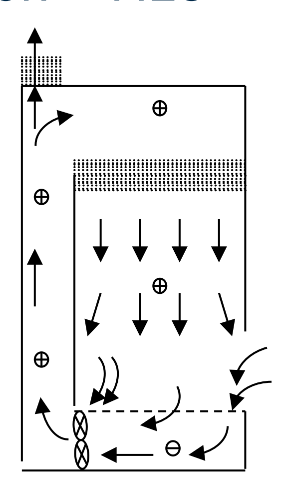
HOTTE A FLUX LAMINAIRE

Norme EN 12469

Filtration > H13

PSM de type II A





BOITE A GANTS

Manipulation de :
CMR

Métaux facilement oxydables





Lors <u>d’équipements trop volumineux</u> qui ne peuvent être placés dans une enceinte ventilée, un <u>dispositif de captage</u> des nanomatériaux disposé au plus proche de leur point d’émission doit être mis en place.

> ***hottes de laboratoire, tables aspirantes (plan de travail perforé, dosserets aspirants), buses aspirantes, entonnoirs aspirants, anneaux aspirants, etc.***

⇒ ***<u>Filtration avant rejet (HEPA > H13)</u>***



Des pictogrammes peuvent être apposés sur les enceintes ventilées indiquant par exemple :

« Risque d'exposition aux nanomatériaux »

notamment dans les laboratoires qui ne sont pas spécifiquement dédiés à la manipulation de nanomatériaux.



Exemples d'opérations à effectuer :

- ***le déconditionnement,***
- ***la synthèse***
- ***la pesée,***
- ***l'échantillonnage,***
- ***le broyage,***
- ***la mise en suspension et le mélange,***
- ***le transvasement,***
- ***le filtration et le séchage,***
- ***le changement de filtres sur un aspirateur…***



www.cnrs.fr

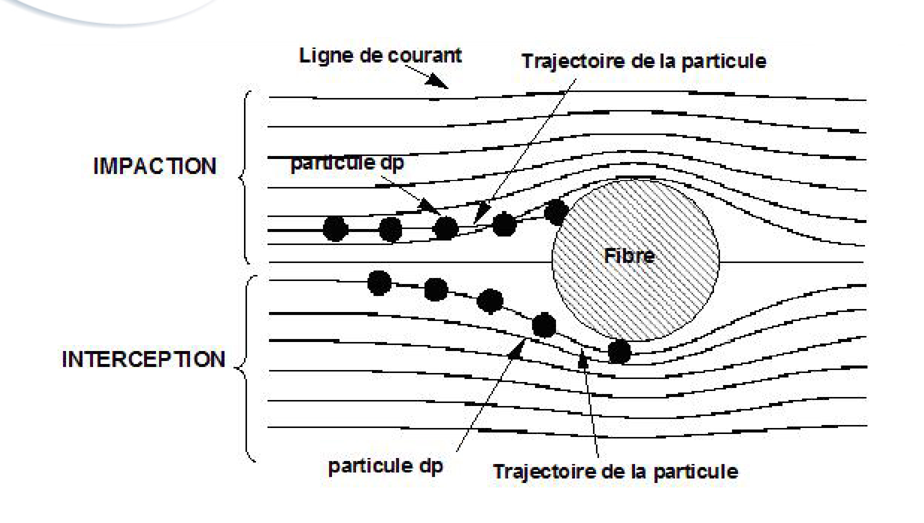
6. MESURES DE PREVENTION

6.4. La filtration de l’air des laboratoires

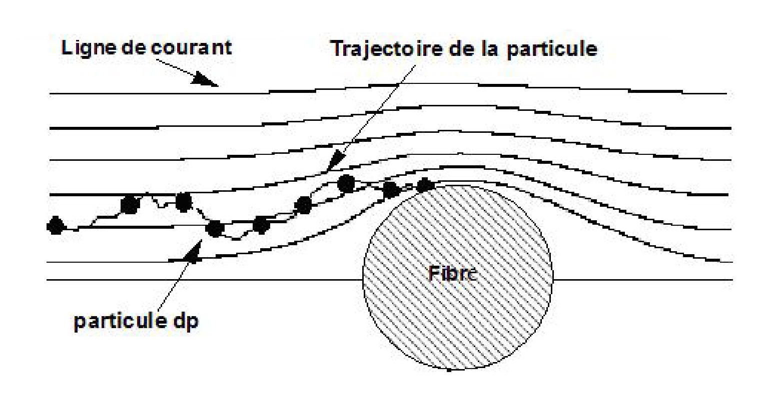
Impaction – Interception / diffusion Brownienne



Dans le domaine des particules nanométriques, le mécanisme de collection est la diffusion.



Collecte des particules par impaction (> 1 µm) et interception (> 0,1 µm)



Collecte des particules par diffusion Brownienne (< 100 nm)

+ forces coulombienne, polarisation (fibres chargées), image (particule chargée)

Efficacité d’un filtre à fibres



1

Efficacité de filtration

1 10 100 1000 10000

Diamètre des particules (nm)

<u>augmentation de l’efficacité des filtres à fibres avec la diminution de la taille</u> des particules [28], [29].

Efficacité minimale (MPPS).
Particules trop grosses pour que l’effet de diffusion soit efficace et trop petites pour que les mécanismes d’interception et d’impaction jouent un rôle important.
Méthode normalisée EN 1822-5 [30]

MPPS : Most Penetrating Particule Size



Classe de filtre	Valeur intégrale		Valeur locale	
	Efficacité (%)	Pénétration (%)	Efficacité (%)	Pénétration (%)
E 10	85	15	/	/
E 11	95	5	/	/
E 12	99,5	0,5	97,5	2,5
H13	99,95	0,05	99,75	0,25
H14	99,995	0,005	99,975	0,025
U15	99,9995	0,0005	99,9975	0,0025
U16	99,99995	0,00005	99,99975	0,00025
U17	99,999995	0,000005	99,9999	0,0001

Classification des filtres EPA (E 10 à E 12), HEPA (H 13 et H 14) et ULPA (U15 et U17) selon EN 1822-1 [31].

Aspirateurs industriels : Norme EN 60335-2-69 s'applique et des dispositifs de classe H



6. MESURES DE PREVENTION

6.5. Le nettoyage des équipements et des locaux



Le <u>nettoyage</u> des surfaces, des instruments, des équipements et du mobilier <u>doit être effectué par les opérateurs</u>.

- ***<u>linges humides</u> et/ou d'un <u>aspirateur</u> (HEPA > <u>H 13) dédié et signalé</u>.***
- ***Déchets contenant des nanomatériaux***
- ***Nettoyer l'aspirateur***
- ***Utilisation d'EPI adaptés (ne pas mélanger avec les vêtements de ville ; prévenir l'entreprise de nettoyage le cas échéant)***
- ***Hygiène du travail***
- ***Lavage des mains, avants-bras …***



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.6. Le stockage des produits



Le stockage dans un local central isolé du laboratoire doit toujours être préféré [32] (à proximité immédiate du laboratoire).

> identifié ex : « Risque d'exposition aux nanomatériaux »

> produits étiquetés

> accès réservé, fermé en dehors des heures ouvrables

> rétention

> ventilation mécanique

> surfaces facilement nettoyables

> produit de nettoyage et de récupération (absorbant…)

> EPI à disposition

Le stockage tampon peut être réalisé en armoire ventilée.

Ne pas stocker sous sorbonne.



Le conditionnement, le déconditionnement et le fractionnement des nanomatériaux (et notamment des nanopoudres) doivent être effectués dans une enceinte ventilée.

⇒ Postes de pesée ventilés (ex : Safetech, Skan AG…)



Extraction en dehors des locaux



6. MESURES DE PREVENTION

Le transport



En l'absence d'une réglementation spécifique concernant le transport des nanomatériaux, il convient d'appliquer les règles en vigueur relatives au transport des marchandises dangereuses et de se référer aux règlementations ADR[1] (transport par la route), RID[2] (transport par chemin de fer), IATA[3] (transport par air) et IMDG[4] (transport par mer).

Le transport par voie postale de nanomatériaux est interdit.

[1] Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route

[2] Règlement concernant le transport international ferroviaire de marchandises dangereuses

[3] International Air Transport Association

[4] International Maritime Transport for Dangerous Goods



6. MESURES DE PREVENTION

6.7. le traitement des déchets



Les déchets de nanomatériaux doivent être traités comme des <u>déchets dangereux</u>.

- **> <u>poubelles fermées</u> au plus près des zones de manipulation, <u>dédiées et identifiées</u>**

  résidus de manipulation, contenants vides souillés, produits et résidus de nettoyage, sac aspirateur, EPI contaminés…

- **> emballages fermés et identifiés**

  « Contient des nanomatériaux ».

- **> entreposage adapté (local dédié..)**



Les produits liquides :

> conteneurs étanches et étiquetés.

Les produits solides, les filtres, les EPI jetables, etc. :

> sacs en plastique étanches et étiquetés.

Filières d'élimination :

> incinérateur (jusqu'à 1000 °C) ;

> four cimentier (jusqu'à 1850 °C).



6. MESURES DE PREVENTION

6.8. Maintenance - démantèlement



L'entretien et la maintenance périodiques des équipements et des installations minimisent les risques d'interruptions non planifiées, de dysfonctionnements et de dégagements accidentels (fuites).

> programmé

> accès restreint

> information des personnels

Le dépoussiérage et le nettoyage soigneux des équipements et des installations concernés constituent la première étape de l'intervention puis à la fin des opérations.



www.cnrs.fr

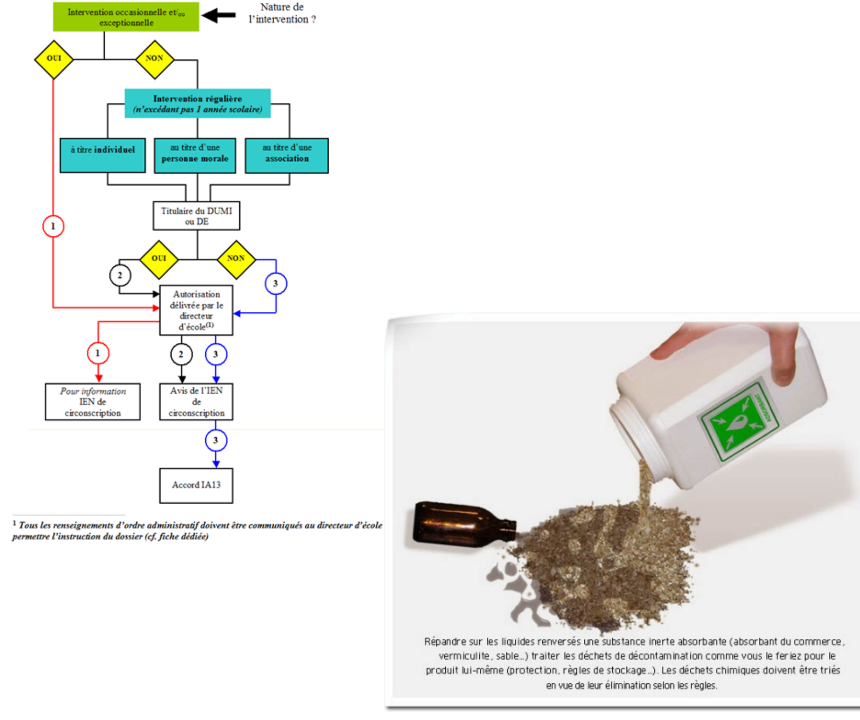
6. MESURES DE PREVENTION

6.9. Incidents - accidents



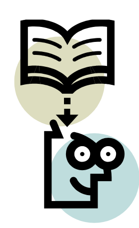
Des procédures d'intervention lors de dégagements (fuites) et de renversements accidentels doivent être rédigées et diffusées auprès des opérateurs.

- ***<u>alerter</u> les services de secours***
- ***<u>identifier les périmètres</u> affectés par des incidents ou des accidents d'envergures diverses***
- ***mettre en place un <u>contrôle de l'accès</u> aux locaux contaminés ;***
- ***disposer <u>d'équipements de protection</u> individuelle adaptés***
- ***Informer des méthodes de nettoyage***





Un <u>registre</u> des incidents et des accidents doit être tenu à jour. Une <u>analyse</u> rigoureuse de chaque incident et accident doit être conduite afin d'éviter qu'il ne se réitère et de prendre le cas échéant des mesures de prévention.





Les lieux de travail sont équipés d'un matériel de premiers secours facilement accessible. Des <u>lave-œil et des douches de sécurité</u> seront notamment installés.



6. MESURES DE PREVENTION

6.10.1. Protection respiratoire

<u>Familles d’appareils de protection :</u>

INRS ED 780 (2011)



- ***les filtres de classe 1 marqués P1 ou FFP1 arrêtent au moins 80 % des aérosols,***
- ***les filtres de classe 2 marqués P2 ou FFP2 qui arrêtent au moins 94 % des aérosols***
- ***les filtres de classe 3 marqués P3 ou FFP3 qui arrêtent au moins 99,95 % des aérosols.***

<u>Nanomatériaux => classe 3</u>





> Etanchéité



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.10.2. Protection cutanée / oculaire



- ***Il est recommandé de porter*** **des vêtements de protection contre les produits chimiques sous forme de particules) en <u>Tyvek® de type 5</u> (plus efficace que le coton et le polypropylène vis-à-vis des nanoaérosols [38], [39]) à usage unique.**

  NB : manchettes en Tyvek®

- ***Des gants étanches** (nitrile, vinyle, latex ou néoprène) [38], [39], / **deux paires de gants***

- ***Des lunettes équipées de protection latérale***



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

6.11. Information - formation



S'informer à l'aide d<u>es fiches de données de sécurité</u> des matériaux parents.

Les données importantes (granulométrie, la surface spécifique ou encore la morphologie) ne sont pas précisées dans ces fiches.



- ***donner une représentation la plus juste possible des <u>risques</u>***
- ***mise en œuvre des EPC***
- ***l'utilisation des EPI***
- ***les bonnes pratiques de travail,***
- ***les procédures de nettoyage et de traitement des déchets,***
- ***les mesures d'hygiène ;***
- ***les mesures en cas d'incident / accident.***

Une traçabilité doit être réalisée.



www.cnrs.fr

6. MESURES DE PREVENTION

Surveillance médicale



Il n'existe pas à ce jour de consensus sur le contenu et les modalités de suivi médical des salariés potentiellement exposés aux nanomatériaux [41].

- ***détermination de l'aptitude au poste de travail et l'information des salariés sur les risques et les mesures de protection.***
- ***constituer un bilan de référence à l'embauche***

  > dossier médical individuel des salariés.

  > adaptation en fonction des connaissances à venir



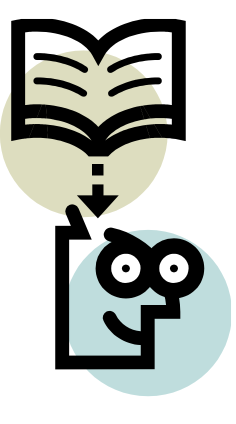
www.cnrs.fr

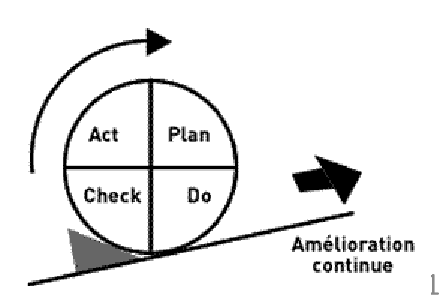
Conclusions





- ***Des connaissances parcellaires***
- ***Une réduction de l'exposition au niveau le plus bas possible***
- ***Evaluation des risques itérative***
- ***Bonnes pratiques de laboratoires rigoureuses (manipulations + nettoyage)***
- ***Protections collectives***
- ***Protections individuelles***
- ***Formation des personnels renouvelée***
- ***Maintenance et entretien***
- ***Gestion des déchets***






cnrs


Merci